

(2)

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-071617

(43)Date of publication of application : 07.03.2000

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

(21)Application number : 10-249438

(71)Applicant : OJI PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 03.09.1998

(72)Inventor : SAITO SHUJI

## (54) THERMOSENSITIVE RECORDING MEDIUM AND ITS MANUFACTURE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermosensitive recording medium having excellent surface glossiness, recording feedability, water resistance and alcohol resistance and a method for manufacturing it.

SOLUTION: In the thermosensitive recording medium comprising a thermal recording layer containing a leuco dye, a colorant and an adhesive, a first intermediate layer containing aqueous resin, a second intermediate layer cured by illuminating an ionizing radiation to an ionizing radiation curable compound, and an uppermost layer containing a pigment and aqueous resin sequentially provided on a support; the uppermost layer contains aqueous resin obtained by seed polymerizing at least (meth)acrylamide as a monomer. The method for manufacturing the medium comprises the steps of (1) sequentially providing a thermal recording layer and a first intermediate layer on a support, (2) coating the first layer with a coating liquid for the second layer containing the curable compound to provide a second intermediate coating surface, (3) providing an uppermost layer on a film or metal surface separate from the support, (4) bringing the uppermost layer into contact with the second coating surface, then (5) illuminating an ionizing radiation to cure the second intermediate layer, and (6) isolating the film or metal surface from the uppermost layer.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-71617

(P2000-71617A)

(43) 公開日 平成12年3月7日(2000.3.7)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

B 4 1 M 5/26

識別記号

F I

B 4 1 M 5/18

テマコード(参考)

1 0 1 E 2 H 0 2 6

Z

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平10-249438

(22) 出願日

平成10年9月3日(1998.9.3)

(71) 出願人 000122298

王子製紙株式会社

東京都中央区銀座4丁目7番5号

(72) 発明者 斉藤 修二

兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 王子

製紙株式会社尼崎研究センター内

Fターム(参考) 2H026 BB01 DD14 DD17 DD43 DD48

DD55 FF11 HH09

(54) 【発明の名称】 感熱記録体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】表面光沢性、記録走行性、耐水性および耐アルコール性に優れた感熱記録体およびその製造方法を提供することにある。

【解決手段】支持体上に、ロイコ染料、呈色剤および接着剤を含有する感熱記録層、水性樹脂を含有する第1中間層、電離放射線硬化性化合物に電離放射線を照射して硬化された第2中間層、および顔料と水性樹脂を含有する最上層を順次設けた感熱記録体において、本発明は、最上層中に、単量体として少なくとも(メタ)アクリルアミドをシード重合させて得られた水性樹脂を含有させるものである。また、その製造方法として、本発明は、①支持体上に感熱記録層、および第1中間層を順次設け、②第1中間層上に、電離放射線硬化性化合物を含有する第2中間層用塗液を塗布して第2中間層塗布面を設け、③支持体とは別のフィルムまたは金属表面に最上層を設け、④最上層と第2中間層塗布面を密着させた後、⑤電離放射線を照射して第2中間層を硬化させ、⑥フィルムまたは金属表面と、最上層との間を剥離するものである。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】支持体上に、ロイコ染料、呈色剤および接着剤を含有する感熱記録層、水性樹脂を含有する第1中間層、電離放射線硬化性化合物に電離放射線を照射して硬化された第2中間層、および顔料と水性樹脂を含有する最上層を順次設けた感熱記録体において、最上層中の水性樹脂が、単量体として少なくとも（メタ）アクリルアミドをシード重合させて得られた樹脂であることを特徴とする感熱記録体。

【請求項2】支持体上に、ロイコ染料、呈色剤および接着剤を含有する感熱記録層、水性樹脂を含有する第1中間層、電離放射線硬化性化合物に電離放射線を照射して硬化された第2中間層、および顔料と水性樹脂を含有する最上層を順次設ける感熱記録体の製造方法において、①支持体上に感熱記録層、および第1中間層を順次設け、②第1中間層上に、電離放射線硬化性化合物を含有する第2中間層用塗液を塗布して第2中間層塗布面を設け、③支持体とは別のフィルムまたは金属表面に最上層を設け、④最上層と第2中間層塗布面を密着させた後、⑤電離放射線を照射して第2中間層を硬化させ、⑥フィルムまたは金属表面と、最上層との間を剥離することを特徴とする請求項1に記載の感熱記録体の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、ロイコ染料と呈色剤との発色反応を利用した感熱記録体およびその製造方法に関するものである。

**【0002】**

【従来の技術】紙、合成紙、またはプラスチックフィルムなどからなる支持体の片面上に、ロイコ染料、呈色剤および接着剤とを含有する感熱記録層を設けた感熱記録体を記録媒体として用いた記録装置はコンパクトでしかも安価であり、かつ保守が容易であるため、ファクシミリ、自動券売機、科学計測器の記録用媒体としてだけでなく、POSラベル、CAD、CRT医療画像用などの各種プリンター、プロッターの出力媒体として広く使用されている。

【0003】その中で記録画像の均一性、高解像度が必要なCRT医療計測用の画像プリンターおよび、寸法安定性、細線記録の必要なCADプロッターには複層構造を有する合成紙や、必要に応じて無機顔料を含有する2軸延伸した熱可塑性樹脂フィルムが使用されている。そして、用途の多様化にともない、銀塩写真に匹敵するような記録階調性、記録画質および表面の光沢性に優れた感熱記録体への要望が高まっている。

【0004】表面光沢性に優れた感熱記録体を得るために水性樹脂を含有する第1中間層上に電子線硬化性化合物に電子線を照射して硬化された第2中間層を設ける方法が特開昭63-99984号公報に記載されているが、記録走行性および表面光沢性に十分な効果が得られ

ていない。

**【0005】**

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、表面光沢性、記録走行性、耐水性および耐アルコール性に優れた感熱記録体およびその製造方法を提供することにある。

**【0006】**

【課題を解決するための手段】支持体上に、ロイコ染料、呈色剤および接着剤を含有する感熱記録層、水性樹脂を含有する第1中間層、電離放射線硬化性化合物に電離放射線を照射して硬化された第2中間層、および顔料と水性樹脂を含有する最上層を順次設けた感熱記録体において、表面光沢性、記録走行性、耐水性および耐アルコール性に優れた感熱記録体を提供するための手段として、本発明は、最上層中の水性樹脂として、単量体として少なくとも（メタ）アクリルアミドをシード重合させて得られた水性樹脂を使用するものである。

【0007】また、上記感熱記録体の製造方法として、本発明は、①支持体上に感熱記録層、および第1中間層を順次設け、②第1中間層上に、電離放射線硬化性化合物を含有する第2中間層用塗液を塗布して第2中間層塗布面を設け、③支持体とは別のフィルムまたは金属表面に最上層を設け、④最上層と第2中間層塗布面を密着させた後、⑤電離放射線を照射して第2中間層を硬化させ、⑥フィルムまたは金属表面と、最上層との間を剥離するものである。

**【0008】**

【発明の実施の形態】ロイコ染料、呈色剤および接着剤を含有する感熱記録層、水性樹脂を含有する第1中間層、電離放射線硬化性化合物に電離放射線を照射して硬化された第2中間層、および顔料と水性樹脂を含有する最上層を順次設けた感熱記録体において、最上層中に、単量体として少なくとも（メタ）アクリルアミドをシード重合させて得られた水性樹脂（以下、特定のシード重合樹脂と称する）を含有させることにより、記録部および地肌部の光沢性に優れ、記録走行性、耐水性および耐アルコール性に優れた感熱記録体を得られる。

【0009】最上層中に含有される特定のシード重合樹脂は、あらかじめ乳化重合された微小粒子（ $0.5 \sim 3.0 \times 10^{-8} \text{m}$ ）、即ちシード粒子の回りに少なくとも単量体として（メタ）アクリルアミドを重合させたラテックスを乾燥することにより得られる。

【0010】乳化重合して得られるシード粒子としては、例えば（メタ）アクリルエステル系、スチレン・（メタ）アクリル酸エステル系、（メタ）アクリロニトリル系、スチレン・ブタジエン系、（メタ）アクリロニトリル・ブタジエン系、（メタ）アクリル酸エステル・ブタジエン系、塩化ビニル系、酢酸ビニル系等の高分子からなる微小粒子が挙げられる。かかるシード粒子は、単独で或いは二種以上併用することもできる。なかで

も、スチレン・（メタ）アクリル酸エステル系が安価で、しかも安定なシード重合された水性樹脂が得られるので好ましい。

【0011】シード粒子の回りにシード重合される単量体としては、少なくとも（メタ）アクリルアミドを使用するものであるが、本発明の所望の効果を損なわない限りにおいて、（メタ）アクリルアミドと共重合が可能な他の単量体を併用することもできる。かかる単量体の具体例としては、例えば（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸２－アミノエチル、（メタ）アクリル酸２－（Ｎ－メチルアミノ）エチル、（メタ）アクリル酸２－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）エチル、（メタ）アクリル酸グリシジル等の（メタ）アクリル酸エステル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類、（メタ）アクリロニトリル等のニトリル基含有単量体類、（メタ）アクリル酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸等の不飽和カルボン酸類、スチレン、 $\alpha$ －メチルスチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族ビニル単量体類、Ｎ－メチロール（メタ）アクリルアミド等のＮ－置換基不飽和カルボン酸アミド等が挙げられる。なかでも、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、メチロール基、グリシジル基等の官能基を有する不飽和単量体が好ましく用いられる。

【0012】本発明における（メタ）アクリルアミドの使用量は、シード粒子の固形分１００重量部に対して５～３００重量部、好ましくは１０～１００重量部である。アクリルアミドの使用量が５重量部未満では十分な耐熱性及び耐溶剤性が得られず、また、５００重量部を超えると耐水性が低下する恐れと、特定のシード重合ラテックスの粘度が著しく増大して均一な最上層が得られない恐れがある。

【0013】最上層中の特定のシード重合樹脂の含有量は特に限定されないが、最上層の全固形量に対し１０～９０重量％、好ましくは１５～７０重量％程度である。更に、本発明の所望の効果を損なわない限りにおいて、各種公知の他の水性樹脂の併用も可能で、かかる他の水性樹脂の具体例としては、例えば完全（部分）ケン化ポリビニルアルコール、ケイ素変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール、カルボキシル変性ポリビニルアルコール、澱粉、酸化変性澱粉、カゼイン、メチルセルロース、ポリアクリルアミド、スチレン－アクリル酸共重合体の塩、スチレン－無水マレイン酸共重合体の塩、メチルビニルエーテル－無水マレイン酸共重合体の塩、イソプロピレン－無水マレイン酸共重合体の塩などの水溶性樹脂、および酢酸ビニル系ラテックス、アクリル酸エステル樹脂系ラテック

ス、ポリエステルポリウレタン系ラテックス、スチレンブタジエン系ラテックスなどの水分散性樹脂が挙げられる。

【0014】また、最上層中に含有される顔料の具体例としては、例えばカオリン、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、酸化亜鉛、硫酸バリウム、酸化チタン、無定形シリカなどが挙げられる。最上層における顔料と水性樹脂の割合は、重量比で１：９～９：１程度である。

【0015】最上層用塗液中には、更に記録走行性、耐水性などを高めるために下記の助剤を添加することもできる。かかる助剤の具体例としては、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸バリウム、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス、ステアリン酸アミド、カルナバロウなどの滑剤、グリオキサール、ジアルデヒド澱粉などのジアルデヒド系化合物、ポリエチレンイミンなどのポリアミン系化合物、エポキシ系化合物、ポリアミド－エピクロロヒドリン樹脂、メラミン樹脂、グリセリングリシジルエーテルなどのジグリシジル系化合物、ジメチロールウレア化合物、ホウ酸などの架橋剤、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、炭素数８～２４のアルキルリン酸エステルの塩（カリウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩）などの界面活性剤、および消泡剤、蛍光染料、着色染料などが挙げられる。界面活性剤としては、なかでも炭素数８～２４のアルキルリン酸エステルの塩を最上層の全固形分に対して０．１～５重量％添加することにより、バーズアイのない均一な最上層が形成される。

【0016】最上層の塗布量は特に限定されないが、０．５～５ｇ／ｍ<sup>２</sup>程度が好ましい。０．５ｇ／ｍ<sup>２</sup>未満ではスティッキングが発生し易くなり記録走行性が悪化し、また５ｇ／ｍ<sup>２</sup>を越えると感度が低下し、記録濃度が低下する恐れがある。

【0017】本発明は、上記感熱記録体の製造方法として、①支持体上に感熱記録層、および第１中間層を順次設け、②第１中間層上に、電離放射線硬化性化合物を含有する第２中間層用塗液を塗布して第２中間層塗布面を設け、③支持体とは別のフィルムまたは金属表面に最上層を設け、④最上層と第２中間層塗布面を密着させた後、⑤電離放射線を照射して第２中間層を硬化させ、⑥フィルムまたは金属表面と、最上層との間を剥離するものである。支持体とは別のフィルムまたは金属表面はその７５度鏡面光沢度が６０％以上であると、光沢性に優れた最上層が得られるので好ましい。

【0018】かかるフィルムの具体例としては、例えば厚さ２５～５００μｍのポリエステル系フィルム、ポリプロピレン系フィルム、ポリスチレン系フィルム、ポリカーボネート系フィルム、ナイロン系フィルム等が挙げられる。また金属表面としてはクロームメッキされた鉄製ドラムがある。

【0019】本発明における支持体としては、例えばポリオレフィン系樹脂と白色無機顔料を加熱混練し、ダイから押し出し、縦方向に延伸したものの両面にポリオレフィン系樹脂と白色無機顔料からなるフィルムを片面当たり1～2層積層し、横方向に延伸して半透明化あるいは不透明化して製造される合成紙、およびポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエステルなどの熱可塑性樹脂単独または混合物を加熱混練し、ダイから押し出し2軸延伸して得られたフィルム、これらの樹脂に白色無機顔料を混合し、2軸延伸した不透明フィルムのほか、上質紙、中質紙、中性紙、再生紙、塗工紙などのパルプ繊維から製造されたものが使用できる。

【0020】支持体上に形成される感熱記録層には、ロイコ染料および呈色剤として、各種公知のものが使用できる。かかるロイコ染料の具体例としては、例えば3, 3-ビス〔1-(4-メトキシフェニル)-1-(4-ジメチルアミノフェニル)エチレン-2-イル〕-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ(n-ブチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-シクロヘキシル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(m-トリフルオロメチル)アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-テトラヒドロフルフリル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-イソアミル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ(n-ブチル)アミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン、3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-(p-トルイジノ)フルオランなどが挙げられる。勿論、これらに限定されるものでなく、必要に応じて二種以上を併用することもできる。

【0021】呈色剤の具体例としては、例えば4, 4'-イソプロピリデンジフェノール、4, 4'-シクロヘキシリデンジフェノール、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジルエステル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、2, 4-ビス(フェニルスルホニル)フェノール、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1, 4-ビス[α-メチル-α-(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼンなどのフェノール性化合物、N, N'-ジ-m-クロロフェニルチオウレアなどのチオ尿素化合物、N-(p-トリルスルホニル)カルバモイル酸p-クミルフェニルエステル、N-(o-トルオイル)-p-トリルスルホアミド、N-(p-トリルスルホニル)-N'-(p-トリル)尿素、

4, 4'-ビス(N-p-トリルスルホニルアミノカルボニルアミノ)ジフェニルメタンなどの分子内に-SO<sub>2</sub>NH-結合を有するもの、4-[2-(p-メトキシフェノキシ)エチルオキシ]サリチル酸亜鉛、4-[3-(p-トリルスルホニル)プロピルオキシ]サリチル酸亜鉛、5-[p-(2-(p-メトキシフェノキシ)クミル)サリチル酸亜鉛などの芳香族カルボン酸の亜鉛塩などが挙げられる。勿論、これらに限定されるものでなく、必要に応じて二種以上を併用することもできる。

【0022】本発明において、感熱記録層中のロイコ染料と呈色剤の使用比率は用いられるロイコ染料、呈色剤の種類に応じて適宜選択されるもので、特に限定するものではないが、一般にロイコ染料1重量部に対して呈色剤1～10重量部、好ましくは1～5重量部程度使用するのが好ましい。

【0023】感熱記録層中には必要に応じて下記の如き増感剤、保存性改良剤などを添加することもできる。増感剤の具体例としては、例えばステアリン酸アミド、ベヘン酸アミド、テレフタル酸ジベンジルエステル、シュウ酸ジベンジルエステル、シュウ酸ジ-p-メチルベンジルエステル、シュウ酸ジ-p-クロロベンジルエステル、イソフタル酸ジブチルエステル、2-ナフチルベンジルーエーテル、1, 2-ジ(m-トリルオキシ)エタン、1, 2-ジフェノキシエタン、1-フェノキシ-2-(β-ナフトキシ)エタン、炭酸ジフェニル、p-ベンジルピフェニルなどが挙げられる。

【0024】保存性改良剤としては、例えば2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチルデンビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)、1, 1, 3-トリ(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリ(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)などのヒンダードフェノール類、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-ベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシベンゾフェノンなどの紫外線吸収剤などが挙げられる。増感剤および保存性改良剤は、一般にロイコ染料1重量部に対して各々0.1～4重量部程度含有するのが好ましい。

【0025】感熱記録層は、例えば水を分散媒として、サンドミル、アトライターおよびボールミルなどの粉碎機によりロイコ染料、呈色剤および必要により増感剤、保存性改良剤等と一緒にまたは別々に微粉碎した後、接着剤などを添加して調製された感熱記録層用塗液を支持体上に乾燥後の塗布量が3～20g/m<sup>2</sup>程度、塗布乾燥して形成される。感熱記録層中に使用される接着剤

は、最上層に使用される水性樹脂のものの中から適宜選択して使用することができる。感熱記録層中の接着剤の使用量は、感熱記録層の固形量に対し8〜35部重量%程度が好ましい。

【0026】感熱記録層用塗液はオフセットグラビア方式、エアナイフ方式、メイヤーバー方式、ブレード方式、リバースロール方式、スリットダイ方式などの従来から当業者で使用されている方式で支持体上に塗布される。

【0027】本発明の感熱記録体は、感熱記録層の地肌カブリを防止すると共に記録像の保存性を向上するため、かくして得られた感熱記録層上に、まず水性樹脂を含有する第1中間層を設けるものである。第1中間層に使用される水性樹脂は感熱記録層に使用されるものの中から適宜選択して使用することができるが、これらの中でも成膜性に優れた完全（部分）ケン化ポリビニルアルコール、ケイ素変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール、カルボキシ基変性ポリビニルアルコールおよびカゼインが好ましい。かかる第1中間層は、水性樹脂が溶解、または分散された第1中間層用塗液を感熱記録層上に乾燥後の塗布量が1〜7 g/m<sup>2</sup>程度となるように塗布乾燥して形成するのが好ましい。また、第1中間層用塗液は、上記の感熱記録層用塗液と同様の方式により塗布される。

【0028】第1中間層の塗布量が1 g/m<sup>2</sup>未満になると塗膜が均一に形成されないためバリエーション性が低下する問題があり、また7 g/m<sup>2</sup>を越すと、感度が低下し記録濃度が低下する恐れがある。第1中間層中の水性樹脂の使用量は、特に限定するものではないが、バリエーション性と共に記録感度に優れる点で中間層の固形量に対し20〜80重量%程度が好ましい。感熱記録層および第1中間層用塗液中には必要により顔料、滑剤、架橋剤、界面活性剤などを最上層に使用されるものの中から適宜選択して使用することができる。

【0029】本発明の第1中間層表面をスーパーカレンダー、グロスカレンダー、マシンカレンダーなどにより平滑化処理を行うことにより、第2中間層の塗工性を向上させ、均一な厚さの第2中間層を形成することができる。

【0030】かかる第1中間層上に形成される第2中間層の塗布量は特に限定されないが、1〜10 g/m<sup>2</sup>程度である。塗布量が1 g/m<sup>2</sup>未満になると最上層の光沢度が低下したり、或いは記録画質が低下する恐れがあり、また、10 g/m<sup>2</sup>を越えると記録感度が低下する恐れがある。かかる第2中間層は電離放射線硬化性化合物を含有する第2中間層用塗液を第1中間層上に塗布して第2中間層塗布面を設けた後、支持体とは別のフィルムまたは金属表面に形成された最上層と第2中間層塗布面とを密着させ、電離放射線を放射することにより、第2中間層塗布面が硬化されて形成される。

【0031】第2中間層において使用される電離放射線硬化性化合物の具体例としては、エチレン性不飽和結合を1つ以上有するアクリレートあるいはメタクリレート系モノマーあるいはオリゴマーなどの電子線硬化性化合物が挙げられる。例えば単官能モノマーとしてはN-ビニルピロリドン、アクリロニトリルあるいはその誘導体、スチレンあるいはその誘導体、アクリルアミドなどのアミド基含有モノマー、ベンジルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ノニルフェノキシエチルアクリレート、ε-カプロラクトン付加物のアクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、N, N-ジメチルアミノ（メタ）アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、3-フェノキシプロピルアクリレート、2-メトキシエチル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

【0032】エチレン性不飽和結合を2つ以上有するモノマーとしては、ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリシクロデカンジメチロールジアクリレート、トリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（ペンタ）アクリレート、ε-カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールのアクリレート、エチレンオキシド変性ビスフェノールAのジアクリレートなどを挙げるることができる。これらエチレン性不飽和結合を1つ以上有する化合物は、必要に応じて二種以上を混合して使用してもよい。

【0033】エチレン性不飽和結合を1つ以上有する（メタ）アクリレートオリゴマーとしては、例えばウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー、ポリエステル（メタ）アクリレートオリゴマー、ブタジエン変性（メタ）アクリレートオリゴマーなどを一種または二種以上を混合して使用してよい。

【0034】第2中間層用塗液の調製方法としては、スリーロールミル、ツーロールミル、カウレスディゾルバー、ホモミキサー、サンドミル、ペイントコンディショナーおよび超音波分散機などを使用することができる。また、第2中間層用塗液の第1中間層上への塗布方法はオフセットグラビア方式、エアナイフ方式、メイヤーバー方式、ブレード方式、リバースロール方式、スリットダイ方式などの従来から紙、フィルムなどの支持体上に塗液を塗布するのに当業者で使用されている方式を利用することができる。

【0035】電子線照射に用いられる電子線加速器とし

ては、特にその方式に限定はなく、例えばエレクトロカーテン方式、スキニング方式などの電子線照射装置を使用することができる。これらの中でも比較的安価で大出力の得られるエレクトロカーテン方式のものが有効に用いられる。電子線照射の際の加速電圧は100KV以上であることが好ましく、吸収線量としては、支持体への損傷を最小限に抑える点から、硬化が十分な範囲内でできるだけ少ないことが好ましい。

#### 【0036】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、これらに限定されるものではない。なお、特に断らない限り、「部」及び「%」は、それぞれ「重量部」及び「重量%」をあらわす。

#### 【0037】実施例1

##### ① A液調製

3-ジ(n-ブチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン20部、ポリビニルアルコールの10%水溶液5部および水20部からなる組成物をウルトラビスコムルで平均粒径が1.3 $\mu$ mとなるように分散してA液を得た。

#### 【0038】② B液調製

4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン50部、ポリビニルアルコールの10%水溶液5部および水70部からなる組成物をウルトラビスコムルで平均粒径が1.3 $\mu$ mとなるように分散してB液を得た。

#### 【0039】③感熱記録層用塗液の調製

A液30部、B液90部、炭酸カルシウムの60%スラリー52部、ポリビニルアルコールの10%水溶液40部、スチレン-ブタジエン系ラテックス(商品名:L-1537、固形濃度50%、旭化成社製)28部、ステアリン酸アミド(商品名:ハイミクロンG-270、固形濃度20%、中京油脂社製)11部、ステアリン酸亜鉛(商品名:ハイドリンZ-7-30、固形濃度30%、中京油脂社製)13部および水82部からなる組成物を混合攪拌して感熱記録層用塗工液を得た。

#### 【0040】④第1中間層用塗液の調製

カオリン(商品名:UW-90、エンゲルハード社製)の60%スラリー70部、ステアリン酸亜鉛(商品名:ハイドリンZ-7-30、固形濃度30%、中京油脂社製)15部、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール(商品名:ゴーセファイマーZ-200、日本合成化学工業社製)の10%水溶液180部および水120部からなる組成物を混合攪拌して第1中間層用塗液を得た。

#### 【0041】⑤第2中間層用塗液の調製

電子線硬化性化合物として $\epsilon$ -カプロラクトン変性ペンタエリスリトールのアクリレート(商品名:カヤラッドDPCA-60、日本化薬社製)80部、エチレンオキサイド変性の1,6-ヘキサジオールジアクリレート(商品名:カヤラッドR-167、日本化薬社製)2

0部を混合攪拌して第2中間層用塗液を得た。

#### 【0042】⑥最上層用塗液の調製

スチレン60部、アクリル酸2-エチルヘキシル38部およびアクリル酸2部とからなる単量体を乳化共重合させたシード粒子(粒子径、約 $2 \times 10^{-8}$ m)にアクリルアミド10部、メタクリルアミド10部とをシード重合させて得られた固形濃度20%のラテックス175部、カオリン(商品名:UW-90、エンゲルハード社製)の60%スラリー100部、ステアリン酸エステルカリウム塩(商品名:ウーパール1800、固形濃度35%、松本油脂製薬社製)10部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム塩の5%水溶液10部および水150部からなる組成物を混合攪拌して最上層用塗液を得た。

#### 【0043】⑦感熱記録体の作製

合成紙(商品名:ユボFPG-80、王子油化合成紙社製)の片面に、感熱記録層用塗液および第1中間層用塗液を、それぞれ乾燥後の塗布量が8.0g/m<sup>2</sup>、3.0g/m<sup>2</sup>となるようにバー塗工方式で順次塗布乾燥して、感熱記録層および第1中間層を形成した後、スーパーカレンダー処理して、更にその上に第2中間層用塗液の塗布量が3.5g/m<sup>2</sup>となるように塗布し第2中間層塗布面を形成した。これとは別に厚さ75 $\mu$ mのPETフィルム(商品名:ルミラーT、東レ社製)上に、最上層用塗液を乾燥後の塗布量が1.0g/m<sup>2</sup>となるようにバー塗工方式で塗布乾燥後、第2中間層塗布面と最上層とを密着させ、PETフィルム側からエレクトロカーテン型電子線加速器(ESI社製)により加速電圧175KV、吸収線量3.0Mradの電子線を照射して第2中間層を硬化させた後、PETフィルムと最上層との間を剥離して感熱記録体を得た。

#### 【0044】実施例2

実施例1の最上層用塗液の調製において、アクリル酸2-エチルヘキシル38部の代わりにブチルアクリレート38部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

#### 【0045】実施例3

実施例1の最上層用塗液の調製において、シード重合させて得られた固形濃度20%のラテックス175部の代わりにシード重合させて得られた固形濃度20%のラテックス100部およびポリビニルアルコール(商品名:PVA-117、クラレ社製)の10%水溶液50部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

#### 【0046】実施例4

実施例1の感熱記録体の作製において、合成紙(商品名:ユボFPG-80、王子油化合成紙社製)の片面に、感熱記録層用塗液および第1中間層用塗液を、それぞれ乾燥後の塗布量が8.0g/m<sup>2</sup>、3.0g/m<sup>2</sup>となるようにバー塗工方式で順次塗布乾燥して、感熱記録層および第1中間層を形成した後、スーパーカレンダー



一処理して、更にその上に第2中間層用塗液の塗布量が  $3.5 \text{ g/m}^2$  となるように塗布し第2中間層塗布面を形成した。これとは別にクロムメッキされた鏡面状の金属ドラム面に、最上層用塗液を乾燥後の塗布量が  $1.0 \text{ g/m}^2$  となるようにオフセットグラビア塗工方式で塗布乾燥後、第2中間層塗布面と最上層とを密着させ、金属ドラム面とは反対側からエレクトロカーテン型電子線加速器 (ESI社製) により加速電圧  $175 \text{ KV}$ 、吸収線量  $3.0 \text{ Mrad}$  の電子線を照射して第2中間層を硬化させた後、金属ドラムと最上層との間を剥離して感熱記録体を得た。各塗液は、実施例1の感熱記録体の作製において用いたものを使用した。

#### 【0047】比較例1

実施例1の最上層用塗液の調製において、シード重合させて得られた固形濃度20%のラテックス175部の代わりに、固形濃度48%のスチレン・ブタジエン系ラテックス (商品名: L-1571、旭化成社製) 73部および離型剤として分子量約2000のポリプロピレングリコール3部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

#### 【0048】比較例2

実施例1の最上層用塗液の調製において、シード重合させて得られた固形濃度20%のラテックス175部の代わりに、ポリビニルアルコールとポリアクリルアミドとのグラフト重合体の15%水溶液230部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

#### 【0049】比較例3

実施例1の最上層用塗液の調製において、シード重合させて得られた固形濃度20%のラテックス175部の代わりに、固形濃度35%のポリウレタン系ラテックス (商品名: ダイヤビームNR-0355、三菱レイヨン社製) 100部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

#### 【0050】比較例4

実施例1の感熱記録体の作製において、合成紙 (商品名: ユポFPG-80、王子油化合成紙社製) の片面に、感熱記録層用塗液および第1中間層用塗液を、それぞれ乾燥後の塗布量が  $8.0 \text{ g/m}^2$ 、 $3.0 \text{ g/m}^2$  となるようにバー塗工方式で順次塗布乾燥して、感熱記録層および第1中間層を形成した後、スーパーカレンダー処理して、更にその上に第2中間層用塗液の塗布量が  $3.5 \text{ g/m}^2$  となるように塗布し第2中間層塗布面を

形成した。エレクトロカーテン型電子線加速器 (ESI社製) により加速電圧  $175 \text{ KV}$ 、吸収線量  $3.0 \text{ Mrad}$  の電子線を照射して第2中間層を硬化させ感熱記録体を得た。各塗液は、実施例1の感熱記録体の作製において用いたものを使用した。

【0051】かくして得られた各感熱記録体について以下の評価試験を行い、その結果を表1に示した。

〔光沢度 (表面光沢性)〕 光沢計 (商品名: GM-26D、村上色彩技術研究所) を用いて入射角  $75^\circ$  で測定した。

【0052】〔記録濃度および耐スティッキング性 (記録走行性)〕 感熱プリンター (商品名: UP-880、ソニー社製) で記録し、記録部の濃度をマクベス濃度計 [商品名: 914型、マクベス社製] のビジュアルモードにて測定し、また記録時に発生するスティッキング音の強さを下記の如く判定した。

〔評価基準〕

◎: スティッキング音が殆どなく、記録走行性に全く問題がない。

○: スティッキング音が少しあるが、記録走行性に問題がない

△: スティッキング音が少し強く、記録走行性が少し悪い。

×: スティッキング音が強く、記録走行性が悪い。

【0053】〔耐水性〕 最上層上に、水を1滴滴下し、1分後拭き取った際の感熱記録体の表面を観察した。

〔判定基準〕

◎: 最上層に変化なし。

○: 少し最上層の白化現象が見られる。

△: 最上層が少し膨潤し記録体から一部脱離した。

×: 保護層が膨潤し記録体から完全に脱離した。

【0054】〔耐アルコール性〕 感熱記録体上にエタノールを1滴滴下し、1分後拭き取った際の記録体表面を観察した。

〔判定基準〕

◎: 最上層に変化なし。

○: 少し最上層の白化現象が見られる。

△: 最上層が少し膨潤し記録体から一部脱離した。

×: 保護層が膨潤し記録体から完全に脱離した。

【0055】

【表1】



	記録濃度	光沢度 (%)	耐ステイン キング性	耐水性	耐エタ ノール性
実施例 1	1.85	96	◎	◎	◎
実施例 2	1.83	96	◎	◎	◎
実施例 3	1.82	95	◎	○	◎
実施例 4	1.86	98	◎	◎	◎
比較例 1	1.81	93	×	△	○
比較例 2	1.83	93	△	×	○
比較例 3	1.85	94	○	○	×
比較例 4	1.75	85	×	△	○

【0056】

【発明の効果】表1の結果から明らかなように、本発明

は表面光沢性、記録走行性、耐水および耐アルコール性に優れた感熱記録体及びその製造方法である。